

AN 1998-501690 [43] WPIDS

DNC C1998-151409

TI Catalyst component for polymerising olefin - comprises a Gp.4 or lanthanide metal-containing transition metal complex.

DC A17 E11

PA (SUMO) SUMITOMO CHEM CO LTD

CYC 1

PI JP 10218922 A 19980818 (199843)* 10<--

ADT JP 10218922 A JP 1997-25235 19970207

PRAI JP 1997-25235 19970207

AN 1998-501690 [43] WPIDS

AB JP 10218922 A UPAB: 19981111

A catalyst component for polymerising olefin comprises a transition metal complex compound of formula (I); (where M = transition metal atom belonging to gp. 4 or to lanthanide series; A, A' = 1-50C hydrocarbon, halogenated hydrocarbon, O atom-contg. substituent-having hydrocarbon or halogenated hydrocarbon; X, X' = halogen atom or 1-20C hydrocarbon; Y = 1-20C hydrocarbon or halogenated hydrocarbon.

Also claimed are catalyst for polymerising olefin which comprises the compound (I) and (A1) an organic aluminium compound of formula (1), (A2) cyclic aluminoxane having structure of formula (2) and/or (A3) a linear aluminoxane having structure of formula (3); and catalyst for polymerising olefin which comprises compound (I), (A1), (A2) and/or (A3) and (B1) boron compound of formula (IV), (5) or (6). E1aAlZ(3-a) (1); (-A1(E2)-O-)b (2); E3(-Al(E3)-O-)cAlE3 2 (3); E1, E2, E3 = 1-8C hydrocarbon; Z = H or halogen; a =0-3; b = 2 or more; c = 1 or more. BQ1Q2Q3 (4); G+(BQ1Q2Q3Q4) (5); (L-H)+(BQ1Q2Q3Q4) (6); B = trivalent boron atom; Q1-Q4 = halogen, 1-20C hydrocarbon, 1-20C halogenated hydrocarbon, 1-20C silyl gp., 1-20C alkoxy or 1-20C amino; G+ = inorganic or organic cation; L = neutral Lewis base; (L-H)+ = Bronsted acid.

Also claimed is prepn. of olefin polymer with the catalyst defined above.

USE - The catalyst is suitable for preparing a linear low-density polyethylene.

ADVANTAGE - The method produces an olefin polymer having high molecular wt. and narrow distribution of the components, esp., a linear low-density polyethylene in good efficiency. The amount of the organic aluminium used can be decreased.

BEST AVAILABLE COPY

(51) Int.Cl.⁶
C 08 F 4/642
10/00

識別記号

F I
C 08 F 4/642
10/00

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平9-25235
(22)出願日 平成9年(1997)2月7日

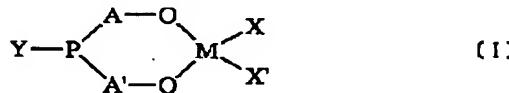
(71)出願人 000002093
住友化学工業株式会社
大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(72)発明者 花岡 秀典
大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内
(72)発明者 織田 佳明
大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内
(72)発明者 片山 博晶
千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内
(74)代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54)【発明の名称】オレフィン重合用触媒成分、オレフィン重合用触媒及びオレフィン重合体の製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 有機アルミニウムの使用量を削減し、分子量の高いオレフィン重合体を与えるオレフィン重合用触媒と、該触媒を用いたオレフィン重合体の製造方法。

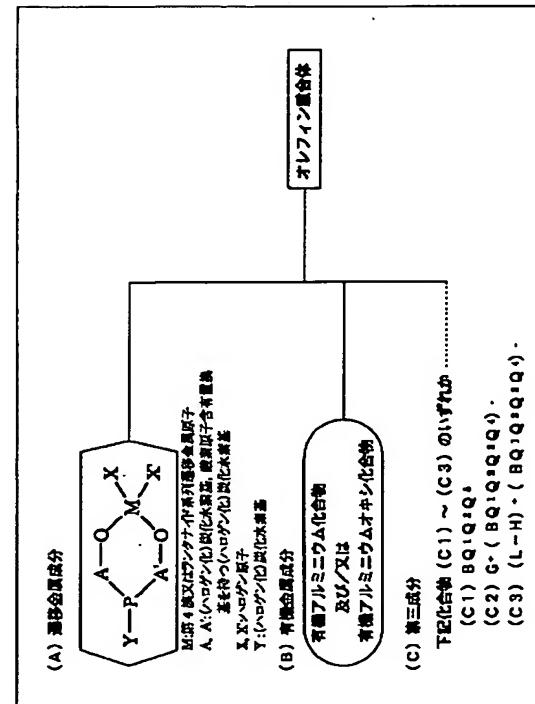
【解決手段】 下記一般式(I)で表される遷移金属錯体よりなるオレフィン重合用触媒成分、該触媒成分を含むオレフィン重合用触媒。



(式中 Mは元素の周期律表の第4族又はランタナイト系列の遷移金属原子である。A、A'は炭素原子数1~50の炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基または酸素原子含有置換基を持つ炭化水素基もしくはハロゲン化炭化水素基であり、AとA'は同一でも異なっても良い。

X、X'はハロゲン原子又は炭素原子数1~20個の炭化水素基であり、XとX'は同一でも異なっても良い。

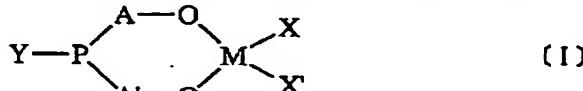
Yは炭素原子数1~20個の炭化水素基もしくはハロゲン化炭化水素基を表す。Oは酸素原子であり、Pはリン原子である。)



(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記一般式〔I〕で表される遷移金属錯体よりなることを特徴とするオレフィン重合用触媒成分。



(式中、Mは元素の周期律表の第4族又はランタナイト系列の遷移金属原子である。A、A'は炭素原子数1～50の炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基または酸素原子含有置換基を持つ炭化水素基もしくはハロゲン化炭化水素基であり、AとA'は同一でも異なっても良い。X、X'はハロゲン原子又は炭素原子数1～20個の炭化水素基であり、XとX'は同一でも異なっても良い。Yは炭素原子数1～20個の炭化水素基もしくはハロゲン化炭化水素基を表す。Oは酸素原子であり、Pはリン原子である。)

【請求項2】A及び/又はA'が、アルキレン基、ビニレン基、フェニレン基、ナフチレン基、あるいはこれらの任意の組み合わせであることを特徴とする請求項1記載のオレフィン重合用触媒成分。

【請求項3】A及び/又はA'が、フェニレン基であることを特徴とする請求項1記載のオレフィン重合用触媒成分。

【請求項4】X及び/又はX'が、塩素原子、メチル基又はベンジル基であることを特徴とする請求項1記載のオレフィン重合用触媒成分。

【請求項5】Yが、フェニル基もしくは置換フェニル基であることを特徴とする請求項1記載のオレフィン重合用触媒成分。

【請求項6】請求項1～5のいずれかに記載の遷移金属錯体及び下記化合物(A)よりなることを特徴とするオレフィン重合用触媒。

(A) 下記化合物(A1)～(A3)のいずれか、あるいはそれらの2～3種類の混合物。

(A1) 一般式 $E^1 a A_1 Z_{3-a}$ で示される有機アルミニウム化合物

(A2) 一般式 $\{-A_1 (E^2) -O-\}_b$ で示される構造を有する環状のアルミノキサン

(A3) 一般式 $E^3 \{-A_1 (E^3) -O-\}_c A_1 E^{32}$ で示される構造を有する線状のアルミノキサン

(但し、E¹、E²及びE³は、炭素数1～8の炭化水素基であり、上記の一般式において、全てのE¹、全てのE²及び全てのE³は同じであっても異なっていても良い。Zは水素原子又はハロゲン原子を表し、一分子中に2種以上のZを含んでも良い。aは0～3の数で、bは2以上の整数を、cは1以上の整数を表す。)

【請求項7】請求項1～5のいずれかに記載の遷移金属錯体、下記化合物(A)及び下記化合物(B)よりなることを特徴とするオレフィン重合用触媒。

(A) 下記化合物(A1)～(A3)のいずれか、ある

いはそれらの2～3種類の混合物。

(A1) 一般式 $E^1 a A_1 Z_{3-a}$ で示される有機アルミニウム化合物

(A2) 一般式 $\{-A_1 (E^2) -O-\}_b$ で示される構造を有する環状のアルミノキサン

(A3) 一般式 $E^3 \{-A_1 (E^3) -O-\}_c A_1 E^{32}$ で示される構造を有する線状のアルミノキサン

(但し、E¹、E²及びE³は、炭素数1～8の炭化水素基であり、上記の一般式において、全てのE¹、全てのE²及び全てのE³は同じであっても異なっていても良い。Zは水素原子又はハロゲン原子を表し、一分子中に2種以上のZを含んでも良い。aは0～3の数で、bは2以上の整数を、cは1以上の整数を表す。)

(B) 下記化合物(B1)～(B3)のいずれか

(B1) 一般式 $B Q^1 Q^2 Q^3$ で表されるホウ素化合物

(B2) 一般式 $G^+ (B Q^1 Q^2 Q^3 Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物

(B3) 一般式 $(L-H)^+ (B Q^1 Q^2 Q^3 Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物

(但し、Bは3価の原子価状態のホウ素原子であり、Q¹～Q⁴はハロゲン原子、1～20個の炭素を含む炭化水素基、1～20個の炭素を含むハロゲン化炭化水素基、1～20個の炭素を含むシリル基、1～20個の炭素を含むアルコキシ基又は1～20個の炭素を含むアミノ基であり、それらは同じであっても異なっていても良い。G⁺は、無機または有機のカチオンである。Lは中性ルイス塩基であり、(L-H)⁺はブレンステッド酸である。)

【請求項8】化合物(A)が、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、又は、メチルアルミニノキサンであることを特徴とする請求項7又は8記載のオレフィン重合用触媒。

【請求項9】化合物(A)と遷移金属錯体のモル比が100以下であることを特徴とする請求項6～8記載のオレフィン重合用触媒。

【請求項10】化合物(A)と遷移金属錯体のモル比が50以下であることを特徴とする請求項6～9記載のオレフィン重合用触媒。

【請求項11】請求項6～10記載のいずれかのオレフィン重合用触媒を用いることを特徴とするオレフィン重合体の製造方法。

【請求項12】オレフィン重合体が、エチレン- α -オレフィン共重合体であることを特徴とする請求項11記載のオレフィン重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、オレフィン重合用触媒成分、オレフィン重合用触媒、及びオレフィン重合体の製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、非

(3)

3

メタロセンの遷移金属錯体よりなるオレフィン重合用触媒成分を含有するオレフィン重合用触媒を用いる、オレフィン重合体、特に線状低密度ポリエチレンを製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】既に、少なくとも2個の水酸基を有する有機化合物と遷移金属化合物との反応物を用いるオレフィン重合体の製造方法については、WO 87/02370号公報において報告されている。しかし、その報告にある2, 2'-チオビス(6-第三級ブチル-4-メチルフェノキシ)チタンジクロライド及びメチルアルミニキサンを用いた系では、工業プロセスにおいて効率的なより高い反応温度においては、分子量は適当に高いものの、活性が低いという問題点があった。

【0003】また、特開平5-230133号公報において、2, 2'-チオビス(6-第三級ブチル-4-メチルフェノキシ)チタンジクロライド、トリイソブチルアルミニウム及びトリフェニルメチルテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートを用いて、プロピレンまたはエチレンを重合する方法が開示されているが、やはり工業プロセスにおいて効率的なより高い反応温度においては、活性が低いという問題点があった。

【0004】一方、特開平6-192330号公報において、2, 2'-チオビス(6-第三級ブチル-4-メチルフェノキシ)チタンジクロライド、トリイソブチルアルミニウム及び、ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートをもちいて、80℃にてエチレンと α -オレフィンを共重合する方法が開示されているが、使用するトリイソブチルアルミニウムの量が多く、その使用量を削減すると活性が低下するという問題点があった。

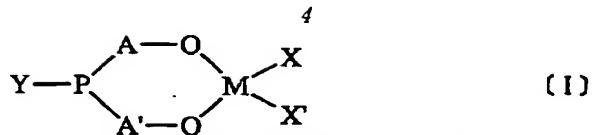
【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような状況に鑑み、工業プロセスにおいて効率的な反応温度において、高活性で、かつ入手が容易で安価なオレフィン重合用触媒成分を提供し、さらに、該触媒成分を用いることにより、有機アルミニウムの使用量を削減し、分子量の高いオレフィン重合体を与えるオレフィン重合用触媒と、該触媒を用いたオレフィン重合体の製造方法を提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を達成するために、遷移金属錯体よりなるオレフィン重合用触媒成分及び触媒について鋭意研究を続け、本発明を完成させるに至った。

【0007】即ち、本発明は下記一般式(I)で表される遷移金属錯体よりなるオレフィン重合用触媒成分、該触媒成分を含むオレフィン重合用触媒、及び該触媒を用いるオレフィン重合体の製造方法に係るものである。



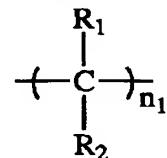
(式中、Mは元素の周期律表の第4族又はランタナイト系列の遷移金属原子である。A、A'は炭素原子数1～50の炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基または酸素原子含有置換基を持つ炭化水素基もしくはハロゲン化炭化水素基であり、AとA'は同一でも異なっても良い。X、X'はハロゲン原子又は炭素原子数1～20個の炭化水素基であり、XとX'は同一でも異なっても良い。Yは炭素原子数1～20個の炭化水素基もしくはハロゲン化炭化水素基を表す。Oは酸素原子であり、Pはリン原子である。)

【0008】

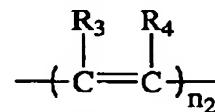
【発明の実施の形態】以下、本発明につき、さらに詳しく述べる。本発明における上記の一般式(I)で表される遷移金属錯体において、Mは元素の周期律表(IUPAC無機化学命名法改訂版1989)の第4族またはランタナイト系列の遷移金属原子であり、具体例としては、チタニウム原子、ジルコニウム原子、ハフニウム原子、サマリウム原子などが挙げられるが、好ましくは、チタニウム原子、ジルコニウム原子、ハフニウム原子である。

【0009】上記の一般式(I)におけるA、A'は炭素原子数1～50の炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基又は酸素原子含有置換基を持つ炭化水素基もしくはハロゲン化炭化水素基であり、具体例としては、例えば、次の一般式で表されるアルキレン基、ビニレン基、フェニレン基、ナフチレン基等及びこれらの任意の組み合わせが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0010】アルキレン基



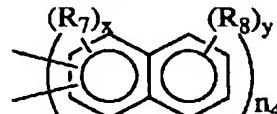
【0011】ビニレン基



【0012】フェニレン基



【0013】ナフチレン基



(4)

5

【0014】ここに、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 は、水素原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、酸素含有置換基を持つ炭化水素基、又はハロゲン原子で、これらは同一でも異なってもよい。 n_1 、 n_2 、 n_3 、 n_4 は1～5の整数であり、好ましくは1もしくは2である。 l 、 m は0～4の整数で、かつ、 $0 \leq l+m \leq 4$ であり、 x は、0～2の整数であり、 y は、0～4の整数である。

【0015】 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 の具体例としては、炭化水素基としては、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、イソブチル基、第二級ブチル基、第三級ブチル基、ノルマルベンチル基、ネオベンチル基、ノルマルヘキシル基、ノルマルオクチル基、フェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、2, 3-ジメチルフェニル基、2, 4-ジメチルフェニル基、2, 5-ジメチルフェニル基、2, 6-ジメチルフェニル基、2, 3, 4-トリメチルフェニル基、2, 3, 5-トリメチルフェニル基、2, 3, 6-トリメチルフェニル基、2, 3, 4, 5-テトラメチルフェニル基、2, 3, 4, 6-テトラメチルフェニル基、ペンタメチルフェニル基等が挙げられる。

【0016】ハロゲン化炭化水素基としては、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、フルオロエチル基、1, 1-ジフルオロエチル基、1, 2-ジフルオロエチル基、1, 1, 2-トリフルオロエチル基、パーフルオロエチル基、クロロメチル基、ジクロロメチル基、クロロエチル基、1, 1-ジクロロエチル基、1, 2-ジクロロエチル基、1, 1, 2-トリクロロエチル基、1, 1, 2-テトラクロロエチル基、プロモメチル基、ジプロモメチル基、プロモエチル基、1, 1-ジプロモエチル基、1, 2-ジプロモエチル基、1, 1, 2-トリプロモエチル基、1, 1, 2-テトラプロモエチル基、2-フルオロフェニル基、3-フルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基、2, 3-ジフルオロフェニル基、2, 4-ジフルオロフェニル基、2, 5-ジフルオロフェニル基、2, 6-ジフルオロフェニル基、2, 3, 4-トリフルオロフェニル基、2, 3, 5-トリフルオロフェニル基、2, 3, 6-トリフルオロフェニル基、2, 3, 4, 5-テトラフルオロフェニル基、2, 3, 4, 6-テトラフルオロフェニル基、パーフルオロフェニル基、2-クロロフェニル基、3-クロロフェニル基、4-クロロフェニル基、2, 3-ジクロロフェニル基、2, 4-ジクロロフェニル基、2, 5-ジクロロフェニル基、2, 6-ジクロロフェニル基、2, 3, 4-トリクロロフェニル基、2, 3, 5-トリクロロフェニル基、2, 3, 6-トリクロロフェニル基、2, 3, 4, 5-テトラクロロフェニル基、2, 3, 4, 6-テトラクロロフェニル基、2, 3, 4, 6-テトラクロロフェニル

基、ペンタクロロフェニル基、2-プロモフェニル基、3-プロモフェニル基、4-プロモフェニル基、2, 3-ジプロモフェニル基、2, 4-ジプロモフェニル基、2, 5-ジプロモフェニル基、2, 6-ジプロモフェニル基、2, 3, 4-トリプロモフェニル基、2, 3, 5-トリプロモフェニル基、2, 3, 6-トリプロモフェニル基、2, 3, 4, 5-テトラプロモフェニル基、2, 3, 4, 6-テトラプロモフェニル基、ペンタプロモフェニル基等が挙げられる。

【0017】酸素含有置換基を持つ炭化水素基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、第一級ブトキシ基、第二級ブトキシ基、第三級ブトキシ基、イソブトキシ基、フェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、3-メチルフェノキシ基、4-メチルフェノキシ基等が、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が、挙げられる。

【0018】これらの中で、 A 、 A' として好ましくは、フェニレン基であって、 R_5 、 R_6 としては、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、第二級ブチル基、第三級ブチル基、フェニル基、メトキシ基、エトキシ基、塩素原子、臭素原子であり、 A 、 A' として、より好ましくは、1, 2-フェニレン、1, 2-(6-メチルフェニレン)、1, 2-(6-第三級ブチルフェニレン)、1, 2-(4, 6-ジメチルフェニレン)、1, 2-(4, 6-ジ-第三級ブチルフェニレン)、1, 2-(6-第三級ブチル-4-メチルフェニレン)、1, 2-(6-第三級ブチル-4-メトキシフェニレン)、1, 2-(6-第三級ブチル-4-プロモフェニレン)である。

【0019】上記の一般式〔I〕で表す遷移金属錯体における X 、 X' は、ハロゲン原子あるいは炭素原子数1～20の炭化水素基であり、具体例としては、例えば、ハロゲン原子として、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、炭素原子数1～20の炭化水素基として、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、フェニル基、ベンジル基などが挙げられる。これらの中でも好ましくは、塩素原子、メチル基、ベンジル基である。

【0020】また、上記の一般式〔I〕で表す遷移金属錯体における Y は、炭素原子数1～20個の炭化水素基もしくはハロゲン化炭化水素基を表す。

【0021】具体例として、炭化水素基としては、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、イソブチル基、第二級ブチル基、第三級ブチル基、ノルマルベンチル基、ネオベンチル基、ノルマルヘキシル基、ノルマルオクチル基、フェニル基、メチルフェニル基、ジメチルフェニル基、トリメチルフェニル基、テトラメチルフェニル基、ペンタメチルフェニル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、イソプロピルフェニル基、第一級ブチルフェニル

(5)

7

基、第二級ブチルフェニル基、第三級ブチルフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

【0022】ハロゲン化炭化水素基としては、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、フルオロエチル基、1, 1-ジフルオロエチル基、1, 2-ジフルオロエチル基、1, 1, 2-トリフルオロエチル基、パーフルオロエチル基、クロロメチル基、ジクロロメチル基、クロロエチル基、1, 1-ジクロロエチル基、1, 2-ジクロロエチル基、1, 1, 2-トリクロロエチル基、1, 1, 2, 2-テトラクロロエチル基、プロモメチル基、ジプロモメチル基、プロモエチル基、1, 1-ジプロモエチル基、1, 2-ジプロモエチル基、1, 1, 2-トリプロモエチル基、1, 1, 2, 2-テトラプロモエチル基、2-フルオロフェニル基、3-フルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基、2, 3-ジフルオロフェニル基、2, 4-ジフルオロフェニル基、2, 5-ジフルオロフェニル基、2, 6-ジフルオロフェニル基、2, 3, 4-トリフルオロフェニル基、2, 3, 5-トリフルオロフェニル基、2, 3, 6-トリフルオロフェニル基、2, 3, 4, 5-テトラフルオロフェニル基、2, 3, 4, 6-テトラフルオロフェニル基、パーフルオロフェニル基、2-クロロフェニル基、3-クロロフェニル基、4-クロロフェニル基、2, 3-ジクロロフェニル基、2, 4-ジクロロフェニル基、2, 5-ジクロロフェニル基、2, 6-ジクロロフェニル基、2, 3, 4-トリクロロフェニル基、2, 3, 5-トリクロロフェニル基、2, 3, 6-トリクロロフェニル基、2, 3, 4, 5-テトラクロロフェニル基、2, 3, 4, 6-テトラクロロフェニル基、ペンタクロロフェニル基、2-プロモフェニル基、3-プロモフェニル基、4-プロモフェニル基、2, 3-ジプロモフェニル基、2, 4-ジプロモフェニル基、2, 5-ジプロモフェニル基、2, 6-ジプロモフェニル基、2, 3, 4-トリプロモフェニル基、2, 3, 5-トリプロモフェニル基、2, 3, 6-トリプロモフェニル基、2, 3, 4, 5-テトラプロモフェニル基、2, 3, 4, 6-テトラプロモフェニル基、ペンタプロモフェニル基等が挙げられる。これらの中でYとしては、フェニル基もしくは置換フェニル基が好ましい。

8
チルフェノキシ) チタニウムジクロライド、2, 2' -
(フェニルホスフィド) ビス (6 - 第三級ブチル - 4 -
メチルフェノキシ) チタニウムジクロライド、2, 2' -
(フェニルホスフィド) ビス (6 - メチル - 4 - 第三
級ブチルフェノキシ) チタニウムジクロライド、2,
2' - (フェニルホスフィド) ビス (3 - 第三級ブチル
- 4, 6 - ジメチルフェノキシ) チタニウムジクロライ
ド、2, 2' - (フェニルホスフィド) ビス (4, 6 -
ジ - 第三級ブチル - 3 - メチルフェノキシ) チタニウム
ジクロライド、2, 2' - (フェニルホスフィド) ビス
(6 - 第三級ブチル - 4 - フルオロフェノキシ) チタニ
ウムジクロライド、2, 2' - (フェニルホスフィド)
ビス (6 - 第三級ブチル - 4 - クロロフェノキシ) チタ
ニウムジクロライド、2, 2' - (フェニルホスフィ
ド) ビス (6 - 第三級ブチル - 4 - プロモフェノキシ)
チタニウムジクロライド、2, 2' - (フェニルホス菲
ド) ビス (6 - 第三級ブチル - 4 - メトキシフェノキ
シ) チタニウムジクロライド、2, 2' - (フェニルホ
スフィド) ビス (6 - 第三級ブチル - 4 - エトキシフェ
ノキシ) チタニウムジクロライド、2, 2' - (フェニ
ルホスフィド) ビス (6 - 第三級ブチル - 4 - ノルマル
プロポキシフェノキシ) チタニウムジクロライド、2,
2' - (フェニルホスフィド) ビス (6 - 第三級ブチ
ル - 4 - イソプロポキシフェノキシ) チタニウムジクロ
ライド、
【0024】2, 2' - (4 - メチルフェニルホス菲
ド) ビスフェノキシチタニウムジクロライド、2, 2' -
(4 - メチルフェニルホス菲ド) ビス (6 - メチル
フェノキシ) チタニウムジクロライド、2, 2' - (4 -
メチルフェニルホス菲ド) ビス (6 - 第三級ブチ
ルフェノキシ) チタニウムジクロライド、2, 2' - (4 -
メチルフェニルホス菲ド) ビス (6 - フェニルフェ
ノキシ) チタニウムジクロライド、2, 2' - (4 -
メチルフェニルホス菲ド) ビス (4, 6 - ジメチルフェ
ノキシ) チタニウムジクロライド、2, 2' - (4 -
メチルフェニルホス菲ド) ビス (4, 6 - ジ - 第三級ブ
チルフェノキシ) チタニウムジクロライド、2, 2' -
(4 - メチルフェニルホス菲ド) ビス (6 - 第三級ブ
チル - 4 - メチルフェノキシ) チタニウムジクロライ
ド、2, 2' - (4 - メチルフェニルホス菲ド) ビス
(6 - メチル - 4 - 第三級ブチルフェノキシ) チタニ
ウムジクロライド、2, 2' - (4 - メチルフェニルホ
ス菲ド) ビス (3 - 第三級ブチル - 4, 6 - ジメチル
フェノキシ) チタニウムジクロライド、2, 2' - (4 -
メチルフェニルホス菲ド) ビス (4, 6 - ジ - 第三級
ブチル - 3 - メチルフェノキシ) チタニウムジクロライ
ド、2, 2' - (4 - メチルフェニルホス菲ド) ビス
(6 - 第三級ブチル - 4 - フルオロフェノキシ) チタニ
ウムジクロライド、2, 2' - (4 - メチルフェニルホ
ス菲ド) ビス (6 - 第三級ブチル - 4 - クロロフェノ

(6)

9

キシ) チタニウムジクロライド、2, 2' - (4-メチルフェニルホスフィド) ビス (6-第三級ブチル-4-プロモフェノキシ) チタニウムジクロライド、2, 2' - (4-メチルフェニルホスフィド) ビス (6-第三級ブチル4-メトキシフェノキシ) チタニウムジクロライド、2, 2' - (4-メチルフェニルホスフィド) ビス (6-第三級ブチル-4-エトキシフェノキシ) チタニウムジクロライド、2, 2' - (4-メチルフェニルホスフィド) ビス (6-第三級ブチル-4-イソプロポキシフェノキシ) チタニウムジクロライド、2, 2' - (4-メチルフェニルホスフィド) ビス (6-第三級ブチル-4-ノルマルプロポキシフェノキシ) チタニウムジクロライド、2, 2' - (4-メチルフェニルホスフィド) ビス (6-第三級ブチル-4-イソプロポキシフェノキシ) チタニウムジクロライド、

【0025】 2, 2' - (4-第三級ブチルフェニルホスフィド) ビスフェノキシチタニウムジクロライド、2, 2' - (4-第三級ブチルフェニルホスフィド) ビス (6-メチルフェノキシ) チタニウムジクロライド、2, 2' - (4-第三級ブチルフェニルホスフィド) ビス (6-第三級ブチルフェノキシ) チタニウムジクロライド、2, 2' - (4-第三級ブチルフェニルホスフィド) ビス (6-フェニルフェノキシ) チタニウムジクロライド、2, 2' - (4-第三級ブチルフェニルホスフィド) ビス (4, 6-ジメチルフェノキシ) チタニウムジクロライド、2, 2' - (4-第三級ブチルフェニルホスフィド) ビス (4, 6-ジ-第三級ブチルフェノキシ) チタニウムジクロライド、2, 2' - (4-第三級ブチルフェニルホスフィド) ビス (6-第三級ブチル-4-メチルフェノキシ) チタニウムジクロライド、2, 2' - (4-第三級ブチルフェニルホスフィド) ビス (6-メチル-4-第三級ブチルフェノキシ) チタニウムジクロライド、2, 2' - (4-第三級ブチルフェニルホスフィド) ビス (3-第三級ブチル-4, 6-ジメチルフェノキシ) チタニウムジクロライド、2, 2' - (4-第三級ブチルフェニルホスフィド) ビス (4, 6-ジ-第三級ブチル-3-メチルフェノキシ) チタニウムジクロライド、2, 2' - (4-第三級ブチルフェニルホスフィド) ビス (6-第三級ブチル-4-フルオロフェノキシ) チタニウムジクロライド、2, 2' - (4-第三級ブチルフェニルホスフィド) ビス (6-第三級ブチル-4-クロロフェノキシ) チタニウムジクロライド、2, 2' - (4-第三級ブチルフェニルホスフィド) ビス (6-第三級ブチル-4-プロモフェノキシ) チタニウムジクロライド、2, 2' - (4-第三級ブチルフェニルホスフィド) ビス (6-第三級ブチル-4-メトキシフェノキシ) チタニウムジクロライド、2, 2' - (4-第三級ブチルフェニルホスフィド) ビス (6-第三級ブチル-4-エトキシフェノキシ) チタニウムジクロライド、2, 2' - (4-第三級ブチルフェニルホスフィド) ビス (6-第三級ブチル-4-ノルマルプロポキシフェノキシ) チタニウムジクロライド、

10

2, 2' - (4-第三級ブチルフェニルホスフィド) ビス (6-第三級ブチル-4-イソプロポキシフェノキシ) チタニウムジクロライド等が挙げられる。

【0026】 本発明のオレフィン重合用触媒は、上記の一般式【I】で表される遷移金属錯体、及び化合物(A)よりなる。本発明において用いる化合物(A)は、(A1)一般式 $E^1 a A_1 Z_{3-a}$ で示される有機アルミニウム化合物、(A2)一般式 $\{-A_1 (E^2) -O-\}_b$ で示される構造を有する環状のアルミニオキサン、及び(A3)一般式 $E^3 \{-A_1 (E^3) -O-\}_c A_1 E^{32}$ で示される構造を有する線状のアルミニオキサン(但し、 E^1 、 E^2 及び E^3 は、炭素数1~8の炭化水素基であり、全ての E^1 、全ての E^2 及び全ての E^3 は、同じであっても異なっていても良い。Zは水素原子又はハロゲン原子を表し、一分子中に2種以上のZを含んでも良い。aは0~3の数で、bは2以上の整数を、cは1以上の整数を表す。)のうちのいずれか、あるいはそれらの2~3種の混合物である。

【0027】 一般式 $E^1 a A_1 Z_{3-a}$ で示される有機アルミニウム化合物(A1)の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジプロピルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミニウムクロライド、ジヘキシルアルミニウムクロライド等のジアルキルアルミニウムクロライド、メチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、プロピルアルミニウムジクロライド、イソブチルアルミニウムジクロライド、ヘキシルアルミニウムジクロライド等のアルキルアルミニウムジクロライド、ジメチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジプロピルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジヘキシルアルミニウムハイドライド等を例示することができる。好ましくは、トリアルキル基アルミニウムであり、より好ましくは、トリエチルアルミニウム、または、トリイソブチルアルミニウムである。

【0028】 一般式 $\{-A_1 (E^2) -O-\}_b$ で示される構造を有する環状のアルミニオキサン(A2)、一般式 $E^3 \{-A_1 (E^3) -O-\}_c A_1 E^{32}$ で示される構造を有する線状のアルミニオキサン(A3)における E^2 、 E^3 の具体例としては、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、イソブチル基、ノルマルベンチル基、ネオベンチル基等のアルキル基を例示することができる。bは2以上の整数であり、cは1以上の整数である。好ましくは E^2 、 E^3 はメチル基、イソブチル基であり、bは2~40であり、cは1~40である。

(7)

11

【0029】上記のアルミニノキサンは、各種の方法で作られる。その手段については特に制限はなく、公知の方法に準じて作ればよい。例えば、トリアルキルアルミニウム（例えば、トリメチルアルミニウムなど）を、適当な有機溶剤（ベンゼン、脂肪族炭化水素など）に溶かした溶液を、水と接触させて作る。別法として、トリアルキルアルミニウム（例えば、トリメチルアルミニウムなど）を、結晶水を含んでいる金属塩（例えば、硫酸銅水和物など）に、接触させて作る方法等も挙げられる。

【0030】本発明のオレフィン重合用触媒は、上記の一般式〔I〕で表される遷移金属錯体、上記の化合物（A）に、さらに化合物（B）を併せて用いることも可能である。ここに、化合物（B）とは、下記化合物（B1）～（B3）のいずれかである。

【0031】（B1）一般式 $BQ^1 Q^2 Q^3$ で表されるホウ素化合物

（B2）一般式 $G^+ (BQ^1 Q^2 Q^3 Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物

（B3）一般式 $(L-H)^+ (BQ^1 Q^2 Q^3 Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物

（但し、Bは3価の原子価状態のホウ素原子であり、Q₁～Q₄はハロゲン原子、1～20個の炭素を含む炭化水素基、1～20個の炭素を含むハロゲン化炭化水素基、1～20個の炭素を含むシリル基、1～20個の炭素を含むアルコキシ基又は1～20個の炭素を含むアミノ基であり、それらは同じであっても異なっていても良い。G⁺は、無機または有機のカチオンである。Lは中性ルイス塩基であり、（L-H）⁺はブレンステッド酸である。）

【0032】一般式 $BQ^1 Q^2 Q^3$ で表されるホウ素化合物（B1）の具体例としては、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン、トリス（2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル）ボラン、トリス（2, 3, 4, 5-テトラフルオロフェニル）ボラン、トリス（3, 4, 5-トリフルオロフェニル）ボラン、トリス（2, 3, 4-トリフルオロフェニル）ボラン、フェニルビス（ペンタフルオロフェニル）ボラン等が挙げられるが、最も好ましくは、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボランである。

【0033】一般式 $G^+ (BQ^1 Q^2 Q^3 Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物（B2）の具体例としては、無機のカチオンであるG⁺には、フェロセニウムカチオン、アルキル置換フェロセニウムカチオン、銀陽イオンなどが、有機のカチオンであるG⁺には、トリフェニルメチルカチオンなどが挙げられる。（BQ₁ Q₂ Q₃ Q₄）⁻には、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（2, 3, 4, 5-テトラフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（3, 4, 5-トリフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（2,

12

2, 4-トリフルオロフェニル）ボレート、フェニルビス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル）ボレートなどが、挙げられる。

【0034】これらの具体的な組み合わせとしては、フェロセニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、1, 1'-ジメチルフェロセニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、銀テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルメチルテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルメチルテトラキス（3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル）ボレートなどを挙げができるが、最も好ましくは、トリフェニルメチルテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートである。

【0035】一般式 $(L-H)^+ (BQ^1 Q^2 Q^3 Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物（B3）の具体例としては、ブレンステッド酸である（L-H）⁺には、トリアルキル置換アンモニウム、N, N-ジアルキルアミニウム、ジアルキルアンモニウム、トリアリールホスホニウムなどが挙げられ、（BQ₁ Q₂ Q₃ Q₄）⁻には、前述と同様のものが挙げられる。

【0036】これらの具体的な組み合わせとしては、トリエチルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリ（ノルマルブチル）アンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリ（ノルマルブチル）アンモニウムテトラキス（3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル）ボレート、N, N-ジメチルアミニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N, N-ジエチルアミニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N, N-2, 4, 6-ペニタメチルアミニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N, N-ジメチルアミニウムテトラキス（3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル）ボレート、ジイソプロピルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルホスホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリ（メチルフェニル）ホスホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリ（ジメチルフェニル）ホスホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートなどを挙げができるが、最も好ましくは、トリ（ノルマルブチル）アンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、もしくは、N, N-ジメチルアミニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートである。

【0037】本発明において、一般式〔I〕で表される遷移金属錯体及び化合物（A）、あるいはさらに化合物（B）を、重合時に任意の順序で投入ししようすること

(8)

13

ができるが、又それらの任意の化合物の組み合わせを予め接触させて得られた反応物を用いても良い。

【0038】各触媒成分の使用量は、化合物(A)／遷移金属錯体のモル比が、通常0.1～5000で、好ましくは、1～100、さらに好ましくは、1～50、化合物(B)／遷移金属錯体のモル比が、通常0.01～100で、好ましくは、0.5～10の範囲にあるように、各成分を用いることが望ましい。各触媒成分を溶液状態で使う場合の濃度については、一般式[I]で表される遷移金属錯体が、通常0.0001～5ミリモル／リットルで、好ましくは、0.001～1ミリモル／リットル、化合物(A)がA1原子換算で通常0.01～500ミリモル／リットルで、好ましくは、0.1～100ミリモル／リットル、化合物(B)は通常0.0001～5ミリモル／リットルで、好ましくは、0.001～1ミリモル／リットルの範囲にあるように、各成分を用いることが望ましい。

【0039】本発明において、オレフィン重合体を構成するモノマーは、炭素数2～20個からなるオレフィン、ジオレフィン等のいずれをも用いることができ、同時に2種類以上のモノマーを用いることもできる。これらの具体例としては、エチレン、プロピレン、ブテンー1、ペンテンー1、ヘキセンー1、ヘプテンー1、オクテンー1、ノネンー1、デセンー1、4-メチルペンテンー1、ビニルシクロヘキセン等が、例示されるが、本発明は、上記化合物に限定されるべきものではない。共重合体を構成するモノマーの具体例としては、エチレンとプロピレン、エチレンとブテンー1、エチレンとヘキセンー1、プロピレンとブテンー1等が例示されるが、本発明は、上記化合物に限定されるべきものではない。

【0040】重合方法も、特に限定されるべきものではないが、例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素又はメチレンジクロライド等のハロゲン化炭化水素を溶媒として用いる溶媒重合またはスラリー重合、ガス状のモノマー中の気相重合等が可能であり、また、連続重合、回分式重合のどちらでも可能である。

【0041】重合温度は、-50℃～200℃の範囲を取り得るが、特に、-20℃～100℃の範囲が好ましく、重合圧力は、常圧～60kg/cm² Gが好ましい。重合時間は、一般的に、目的とするポリマーの種類、反応装置により適宜決定されるが、5分間～20時間の範囲を取ることができる。また、共重合体の分子量を調節するために水素等の連鎖移動剤を添加することもできる。

【0042】

【実施例】以下、実施例及び比較例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は、これらに限定されるものではない。配位子及び錯体は、¹H-NMR測定

(8)

14

(日本電子社製 EX-270)により同定した。

【0043】参考例1

ビス(2-ヒドロキシ-3-第三級ブチル-5-メチルフェニル)フェニルホスフィンの合成
窒素雰囲気中、2-第3級ブチル-4-メチルフェニルメキシメチルエーテル10.41gをテトラヒドラン100mlに溶解させ、-78℃でn-ブチルリチウム31.3ml(1.6M n-ヘキサン溶液)を滴下し、その後室温に昇温し12時間攪拌を続けた。生成したスラリーにヘキサメチルホスホリックアミド10mlを加え均一溶液とし-78℃に冷却した後にジクロロフェニルホスフィン4.71gを加え、室温に昇温し、さらに30分還流させた。放冷後、水を加え反応を停止しトルエンで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄し無水硫酸ナトリウムで乾燥後溶媒を留去した。得られた残さにエタノール200ml、10%塩酸水溶液15mlを加え2時間還流させた。放冷後、水を加え反応を停止させトルエンで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄し無水硫酸ナトリウムで乾燥後溶媒を留去した。残さをシリカゲルカラムクロマトグラフィーで単離精製し、ビス(2-ヒドロキシ-3-第三級ブチル-5-メチルフェニル)フェニルホスフィンの無色結晶4.3gを得た。融点、117-118℃

¹H-NMR(CDC13、270MHz)
 δ 1.39(s, 18H)、2.18(s, 6H)、6.26(d, 2H, J=8.3Hz)、6.73(d, 2H, J=6.3, 2.0Hz)、7.14(d, 2H, J=2.0Hz)、7.23-7.36(m, 5H)

【0044】参考例2

2, 2'-(フェニルホスフィド)ビス(6-第三級ブチル-4-メチルフェノキシ)チタニウムジクロライドの合成

アルゴン雰囲気下、ビス(2-ヒドロキシ-3-第三級ブチル-5-メチルフェニル)フェニルホスフィン0.435gとトルエン20mlの溶液を20℃に保った。この溶液に四塩化チタン0.11mlを滴下した。この溶液を12時間攪拌し、不溶物をろ別し、ろ液を濃縮し、ヘキサンから再結晶させ、2, 2'-(フェニルホスフィド)ビス(6-第三級ブチル-4-メチルフェノキシ)チタニウムジクロライドの固体0.30gを得た。¹H-NMR(CD₂C₁₂、270MHz)
 δ 1.39(s, 18H)、2.13(s, 6H)、6.92-7.80(m, 9H)

【0045】実施例1

エチレンの重合

内容積400mlの攪拌機付きオートクレーブを真空乾燥してアルゴンで置换後溶媒としてトルエン170ml、 α -オレフィンとして、ヘキセンー1を30ml仕込み、反応器を80℃まで昇温した。昇温後、エチレン

(9)

15

圧を 6 kg/cm^2 に調節しながらフィードし、系内が安定した後、トリイソブチルアルミニウム 0.25 mm³ を投入し、続いて 2, 2'-(フェニルホスフィド)ビス(3-第三級ブチル-5-メチルフェノキシ)チタニウムジクロライド 5.0 μmol を投入し、続いてトリフェニルメチルテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート 15.0 μmol を投入した。80℃に温度を調節しながら、60分間重合を行った。トリイソブチルアルミニウムと 2, 2'-(フェニルホスフィド)ビス(3-第三級ブチル-5-メチルフェノキシ)チタニウムジクロライドのモル比は 50 であった。重合の結果、エチレン-ヘキセン-1 共重合体を、チタニウム 1 molあたり、 $1.1 \times 10^6 \text{ g}$ 製造した。

【0046】比較例1

エチレンの重合

内容積 400 ml の攪拌機付きオートクレーブを真空乾燥してアルゴンで置換後溶媒としてトルエン 170 ml、 α -オレフィンとして、ヘキセン-1 を 30 ml 仕込み、反応器を 80℃まで昇温した。昇温後、エチレン圧を 6 kg/cm^2 に調節しながらフィードし、系内が安定した後、トリイソブチルアルミニウム 0.25 mm³ を投入し、続いて 2, 2'-(チオ)ビス(6-第三級ブチル-4-メチルフェノキシ)チタニウムジクロライ

16

ド 5.0 μmol を投入し、続いてトリフェニルメチルテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート 15.0 μmol を投入した。80℃に温度を調節しながら、60分間重合を行った。トリイソブチルアルミニウムと 2, 2'-(チオ)ビス(6-第三級ブチル-4-メチルフェノキシ)チタニウムジクロライドのモル比は 50 であった。重合の結果、エチレン-ヘキセン-1 共重合体を、チタニウム 1 molあたり、 $2.9 \times 10^4 \text{ g}$ 製造した。

【0047】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、非メタロセンの熱安定性に優れた遷移金属錯体によるオレフィン重合用触媒成分が提供される。該錯体を主要な触媒成分とするオレフィン重合用触媒を用いることにより、工業的に効率的な温度において、高分子量で、組成分布の狭いオレフィン重合体、特に線状低密度ポリエチレンを効率よく製造することができる。また、有機アルミニウムの使用量を削減することができる。

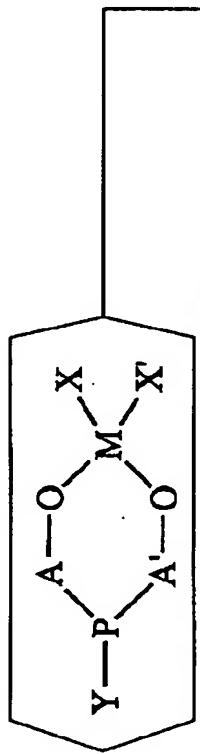
【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明の理解を助けるためのフローチャート図である。本フローチャート図は、本発明の実施態様の代表例であり、本発明は何らこれに限定されるものではない。

(10)

【図1】

(A) 遷移金属成分



M:第4族又はランタナイト系列遷移金属原子
 A, A':(ハロゲン化)炭化水素基, 酸素原子含有置換基を持つ(ハロゲン化)炭化水素基
 X, X':ハロゲン原子
 Y:(ハロゲン化)炭化水素基

(B) 有機金属成分

有機アルミニウム化合物
 及び／又は
 有機アルミニウムオキシ化合物

(C) 第三成分

下記化合物(C1)～(C3)のいずれか

- (C1) $BQ^1Q^2Q^3$
- (C2) $G^+ (BQ^1Q^2Q^3Q^4)$
- (C3) $(L-H) + (BQ^1Q^2Q^3Q^4)$

オレフィン重合体

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.